

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

22. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 1日

出願番号
Application Number: 特願2003-097644

[ST. 10/C]: [JP 2003-097644]

出願人
Applicant(s): NOK株式会社

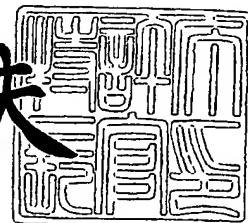
RECEIVED	
11 MAR 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 19133

【提出日】 平成15年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J161/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌオーケー株式
会社内

【氏名】 深澤 清文

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌオーケー株式
会社内

【氏名】 阿部 克己

【特許出願人】

【識別番号】 000004385

【氏名又は名称】 エヌオーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066005

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100114351

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 和子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 33315

【出願日】 平成15年 2月12日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006231

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000618

【包括委任状番号】 9913735

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性加硫接着剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョンおよびフェノール樹脂用硬化剤を含有してなる水性加硫接着剤組成物。

【請求項 2】 水不溶性フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂またはそれとレゾール型フェノール樹脂との混合物である請求項 1 記載の水性加硫接着剤組成物。

【請求項 3】 水不溶性フェノール樹脂が濃度40～60重量%のメチルエチルケトン溶液として用いられた請求項 1 または 2 記載の水性加硫接着剤組成物。

【請求項 4】 水溶性高分子物質がポリビニルアルコールである請求項 1 記載の水性加硫接着剤組成物。

【請求項 5】 水溶性高分子物質がアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールである請求項 1 記載の水性加硫接着剤組成物。

【請求項 6】 さらに有機金属化合物が添加された請求項 5 記載の水性加硫接着剤組成物。

【請求項 7】 金属または樹脂とゴムとの加硫接着に用いられる請求項 1 記載の水性加硫接着剤組成物。

【請求項 8】 ゴムがニトリルゴム、水素化ニトリルゴムまたはアクリルゴムである請求項 7 記載の水性加硫接着剤組成物。

【請求項 9】 請求項 7 または 8 記載の水性加硫接着剤組成物で加硫接着されたゴムと金属または樹脂との複合体。

【請求項 10】 水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性加硫接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、人体や環境に有

害な有機溶剤の使用量を著しく低減せしめた水性加硫接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属または樹脂とニトリルゴム、アクリルゴム等のゴムとの複合体を製造する際には、フェノール樹脂系の加硫接着剤が用いられる。フェノール樹脂系接着剤には、アルコール溶性と水溶性のものがあり、アルコール溶性フェノール樹脂接着剤は、フェノールとホルマリンとを塩基性触媒の存在下で反応させ、減圧脱水した後アルコールに溶解する。保存性を良くするために酸で中和し、粉末状充填剤が配合される。使用前には、ヘキサメチレンテトラミン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の硬化剤が添加される。接着に際しては、被着面に接着剤を塗布した後、塗布面を重ね合せて常温放置すると、強固な不溶不融の接着層が形成される。

【0003】

特開昭53-102359号公報には、(a)実質上水不溶性のフェノール樹脂、(b)水、(c)有機カップリング溶媒および(d)ポリビニルアルコールをフェノール樹脂の水性分散体を生成させるのに十分な温度および時間で混合するフェノール樹脂水性分散液の製造法が記載されており、その際フェノール樹脂をポリビニルアルコールの水-カップリング溶媒混合物の溶液に添加すると共にその混合物をせん断的攪拌に付する方法がとられている。

【0004】

また、カップリング溶媒としては、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールのモノブチルエーテル、モノイソブチルエーテル、モノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールのモノブチルエーテル、モノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、メトキシアセトン等が用いられると述べられている。これらのカップリング剤溶媒は、水との混和性が完璧であり、フェノール樹脂は80重量%溶液の形成が可能であると述べられている。

【0005】

しかしながら、このようなフェノール樹脂水性分散液の製造法では、この公開

公報に記載されている如く、固形分濃度45重量%というような高濃度、高粘度状態においては安定なエマルジョンを形成することができても、実際の分散粒径はかなり大きく、これを水で希釈して使用しようとするると沈殿を生ずる事態ともなり、またそこで用いられるカップリング溶媒の使用目的は、分散粒径が小さく、粒度分布の狭い良質なエマルジョンを形成させるというよりも、金属表面への漏れ性を改善し、クレーターのない皮膜を形成させることにあると考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水と完全な混和性を有する有機溶剤の代りに水と部分的に混和性を有するメチルエチルケトンを用い、しかもその使用量を著しく低減せしめた、金属とゴムとの加硫接着などに好適に用いられる水性加硫接着剤組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョンおよびフェノール樹脂用硬化剤を含有する水性加硫接着剤組成物によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】

水不溶性フェノール樹脂としては、実際にはフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-第3ブチルフェノール等のフェノール性水酸基に対してo-位および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはこれらの混合物、好ましくはコールタールより得られるクレゾール3異性体からo-クレゾールを初留として除いた残渣のm-クレゾールとp-クレゾールとの混合物とホルムアルデヒドとを、塩酸、しゅう酸、マレイン酸等の酸性触媒の存在下で反応させることにより得られるノボラック型フェノール樹脂が、それ単独であるいはレゾール型フェノール樹脂との混合物として用いられる。

【0009】

レゾール型フェノール樹脂が併用される場合には、ノボラック型フェノール樹

脂100重量部当り約200重量部以下、好ましくは40～70重量部の割合で用いられ、硬化速度の短縮、皮膜耐久性の向上といった効果がもたらされる。ただし、約200重量部以上の併用は、液の安定性および接着性が低下するようになり好ましくない。なお、レゾール型フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂の硬化剤として作用することは、先に本出願人によって見出されている(特開平10-121020号公報)。ここで用いられるレゾール型フェノール樹脂は、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノール等のフェノール性水酸基に対してo-位および／またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはそれらの混合物とホルムアルデヒドとを、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、アンモニア、第3級アミン等の塩基性触媒の存在下において縮合反応することによって得られるフェノール樹脂である。

【0010】

この特許公開公報では、ノボラック型フェノール樹脂およびその硬化剤としてのレゾール型フェノール樹脂とは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類やメタノール、エタノール等のアルコール類中に約5～20重量%の固形分濃度で溶解させた有機溶剤溶液として調製されて用いられると記載されており、この有機溶剤溶液がそのまま加硫接着剤組成物として金属に塗布され、NBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に用いられているのに対し、本発明では後述の如く濃度約40～60重量%のメチルエチルケトン溶液が調製されるものの、それは直接加硫接着剤として用いられるのではなく、フェノール樹脂エマルジョンの調製のために用いられる。

【0011】

水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液は、メチルエチルケトン溶剂量を最小にすると共にフェノール樹脂を完全に溶解させ得る約40～60重量%の濃度の溶液として用いられる。メチルエチルケトン溶液の調製は、室温条件下に約1～2時間攪拌することにより行われる。一方、水溶性高分子物質水溶液としては、ポリビニルアルコール、アセトアセチル基($-\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$)変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種ポリビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等が、約5～20重量%の水溶液として用いられる。中でも、け

ん化度が60～99モル%、好ましくは85～91モル%のポリビニルアルコールが用いられ、特に耐温水性向上の観点からは、けん化度(水酸基、アセチル基、アセトアセチル基合計量中の水酸基の割合)が50～100モル%、変性度(水酸基、アセチル基、アセトアセチル基合計量中のアセトアセチル基の割合)0.05～20モル%、重合度が300～4000のアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いることが好ましい。(アセトアセチル基変性)ポリビニルアルコール水溶液の調製は、室温、攪拌条件下の水中に(アセトアセチル基変性)ポリビニルアルコールを徐々に添加し、添加終了後に約80～90℃に昇温してから約1～2時間この温度で攪拌し続け、室温迄温度を下げるにより行われる。

【0012】

フェノール樹脂エマルジョンの調製は、前記の如き水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とをせん断的高速攪拌可能なホモジナイザ、ホモミキサ等を用いて攪拌することにより行われる。より具体的には、上記メチルエチルケトン溶液を攪拌しながら上記水溶液を徐々に添加しつつ攪拌回転数を上げ、さらに水を徐々に加えながら攪拌回転数を上げることにより、固形分濃度が約10～25重量%のフェノール樹脂エマルジョンが得られる。このとき、フェノール樹脂が約10～20重量%、(アセトアセチル基変性)ポリビニルアルコールが3～5重量%、メチルエチルケトンが5～30重量%、水が45～82重量%となるような比率で混合される。メチルエチルケトンに代えて、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン等を用いることもできる。

【0013】

水溶性高分子としてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いた場合には、上記フェノール樹脂エマルジョンに有機金属化合物を0.01～3重量%の割合で添加することにより、さらなる耐水性の向上を図ることができる。有機金属化合物としては、ジヒドロキシチタンビスラクトート、ジプロポキシチタンビス(トリエタノールアミン)、ジルコニルアセテート等の水溶性の有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物が用いられる。

【0014】

このようにして調製されたフェノール樹脂エマルジョンには、フェノール樹脂用硬化剤が添加される。フェノール樹脂用硬化剤としては、フェノール樹脂としてノボラック型フェノール樹脂が用いられた場合、レゾール型フェノール樹脂がその硬化剤となり得ること前述の如くであるが、一般にはヘキサメチレンテトラミン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が用いられ、好ましくはヘキサメチレンテトラミンがフェノール樹脂エマルジョン100重量部当り約0.1～5重量部、好ましくは約0.4～1.5重量部の割合で用いられる。その際、ヘキサメチレンテトラミンと共に水を用いることが好ましく、水はフェノール樹脂エマルジョン100重量部当り約1000重量部以下、好ましくは約80～200重量部用いられ、水溶性高分子としてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いた場合には約100～200重量部の割合で用いられる。フェノール樹脂エマルジョンへのフェノール樹脂用硬化剤(および水)の添加は、これらの各成分を数分間攪拌することによって行われ、そこに、水性加硫接着剤組成物を形成させる。

【0015】

このようにして調製された水性加硫接着剤組成物は、ステンレス鋼、軟鋼、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、銅、マグネシウム等の金属上またはポリアミド(ナイロン)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート)等の樹脂上に、これを浸漬、噴霧、刷毛塗り、ロールコート等の一般的な方法により塗布し、室温乃至約100℃で数分間程度乾燥した後、約150～220℃で約5～15分間程度焼付処理し、そこに未加硫のニトリルゴムコンパウンド、水素化ニトリルゴムコンパウンドまたはアクリルゴムコンパウンドを接合させ、ゴムの種類に応じた加硫温度で加圧加硫が行われる。ニトリルゴムコンパウンドとしてはイオウまたはイオウ供与性化合物、有機過酸化化物等を加硫剤または架橋剤とするコンパウンドが、水素化ニトリルゴムコンパウンドとしては有機過酸化化物等を架橋剤とするコンパウンドが、またアクリルゴムコンパウンドとしては各種架橋性基を共重合させたアクリル共重合体ゴムおよびそれに対応する加硫剤または架橋剤を用いたコンパウンドをそれぞれ用いることができる。

【0016】

【発明の効果】

本発明に係る水性加硫接着剤組成物の形成に用いられるフェノール樹脂エマルジョンにおいては、水不溶性フェノール樹脂を予め高濃度のメチルエチルケトン溶液として用いることにより、人体や環境に有害な有機溶剤であるメチルエチルケトンの使用量を必要最低限量におさえることができ、しかもメチルエチルケトン溶液を用いることで良質のエマルジョンを形成させることができる。メチルエチルケトンは、水と部分的に混和する有機溶剤であり(20℃における水への溶解度27%)、これに代えて水と完全な混和性を有する特開昭53-102359号公報記載の有機カップリング溶媒等を用いると、水溶性高分子物質水溶液と混合したとき、水溶性の有機溶剤だけが水に溶けて、フェノール樹脂自体は析出してゲル化するため、フェノール樹脂粉末を直接水溶液中に分散させるのと同じになってしまい、良質のエマルジョンを到底形成し得ない。これに対して、メチルエチルケトンを用いた場合には、フェノール樹脂がメチルエチルケトン溶液としてエマルジョン化されるので、分散粒径が小さく、粒度分布の狭い均一で良質なフェノール樹脂エマルジョンを形成することができる。

【0017】

このフェノール樹脂エマルジョンにヘキサメチレンテトラミンを添加した本発明の水性加硫接着剤組成物は、後記実施例の結果に示される如く、後記参考例の有機溶剤(メタノール)タイプの加硫接着剤組成物を用いた場合と比較して、同等程度の接着性を示すゴム金属複合体を与えながら、水性加硫接着剤組成物に含まれるメチルエチルケトン量を組成物中10重量%以下に迄低減せしめることを可能としている。

【0018】

さらに、水溶性高分子としてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いた水性加硫接着剤組成物は、後記参考例の有機溶剤(メタノール)タイプの加硫接着剤組成物を用いた場合と比較して、同等程度に近い耐温水接着性を与えることができる。

【0019】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0020】

実施例 1

メチルエチルケトン(20℃における水に対する溶解度27%)500gを攪拌しながら、そこにノボラック型フェノール樹脂(大日本インキ化学製品フェノライトTD-2106)500gを徐々に添加し、添加終了後約1~2時間攪拌を継続し、完全に溶解させた(樹脂溶液a)。

【0021】

これとは別に、常温の水900gを攪拌しながら、そこにポリビニルアルコール(日本合成化学製品GL-05;けん化度86.5~89.0)100gを徐々に添加し、添加終了後約1時間かけて85℃迄昇温させ、さらにその温度を保ちながら1時間攪拌して完全に溶解させた後、室温迄戻した。

【0022】

前記ノボラック型フェノール樹脂50重量%メチルエチルケトン溶液300gを、せん断的高速攪拌可能なホモジナイザを用いて約5000rpmの攪拌速度で攪拌しながら、上記ポリビニルアルコール10重量%水溶液500gを徐々に添加しつつ回転数を約12000rpm迄上げ、さらに水200gを徐々に加えながら回転数を約16000rpm迄上げ、その後約3分間この回転数で高速攪拌して、フェノール樹脂エマルジョンを調製した。

【0023】

このようにして得られたフェノール樹脂エマルジョン(固形分濃度15重量%)533g、ヘキサメチレンテトラミン4.5gおよび水462.5gを混合し、数分間攪拌して、水性加硫接着剤組成物(有機溶剤含有率7.95%)を調製した。この水性加硫接着剤組成物を、リン酸亜鉛処理したSPCC鋼板試験片(厚さ16mm)上に塗布し、80℃で3分間乾燥させ、水を蒸発させた後、175℃、10分間の焼付処理を行った。そこに、下記配合例IまたはIIの未加硫ゴムコンパウンドを置き、180℃、6分間の加圧加硫を行い、ゴム層厚さ2mmのゴム金属複合体を得た。

(配合例I)

NBR(JSR製品N237)

100重量部

SRFカーボンブラック

93 ♪

ジオクチルフタレート	15	〳
亜鉛華	5	〳
ステアリン酸	3	〳
老化防止剤(大内新興化学製品ノクラック224)	1	〳
テトラメチルチウラムジサルファイド	1	〳
メルカプトベンゾチアゾール	1	〳
ジチオカルバミン酸亜鉛	0.8	〳
イオウ	0.2	〳

(配合例II)

活性塩素含有アクリルゴム(ユニマテック製品PA402)	100	重量部
HAFカーボンブラック	40	〳
粉末状シリカ	2	〳
マイクロクリスタリンワックス	6	〳
ステアリン酸	3	〳
4,4'-ビス(2,2'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2	〳
イオウ	1	〳
ステアリン酸ナトリウム	3.5	〳

【0024】

実施例2

メチルエチルケトン330gを攪拌しながら、そこにノボラック型フェノール樹脂(群栄化学製品PSF-2803)350gおよびレゾール型フェノール樹脂(同社製品レヂトップPL-2108; 固形分濃度47重量%メチルエチルケトン溶液)320gを徐々に添加し、添加終了後約1~2時間攪拌を継続し、完全に溶解させた(樹脂溶液b)。

【0025】

実施例1において、樹脂溶液aの代わりに樹脂溶液bが同量用いられ、フェノール樹脂エマルジョンの調製、水性加硫接着剤組成物の調製(有機溶剤含有率7.95%)およびゴム金属積層体の作製が行われた。

【0026】

実施例3

メチルエチルケトン330gを攪拌しながら、そこにノボラック型フェノール樹脂(フェノライトTD-2106)350gを徐々に添加し、添加終了後約1~2時間攪拌を継続し、完全に溶解させた。その後レゾール型フェノール樹脂(レヂトップPL-2108; 固形分濃度47重量%メチルエチルケトン溶液)320gを添加し、数分間混合、攪拌した(樹脂溶液c)。

【0027】

実施例1において、樹脂溶液aの代わりにこの樹脂溶液cを同量用い、フェノール樹脂エマルジョンの調製、水性加硫接着剤組成物の調製(有機溶剤含有率7.95%)およびゴム金属積層体の作製が行われた。

【0028】

実施例 4

常温の水900gを攪拌しながら、そこにアセトアセチル基変性ポリビニルアルコール(日本合成化学製品ゴーセファイマーZ-320;けん化度93モル%、変性度5.7モル%)100gを徐々に添加し、添加終了後約1時間かけて85℃迄昇温させ、さらにその温度を保ちながら1時間攪拌して完全に溶解させた後、室温迄戻した。

【0029】

実施例1において用いられた樹脂溶液a400gを、せん断的高速攪拌可能なホモジナイザを用いて約5000rpmの攪拌速度で攪拌しながら、上記アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール10重量%水溶液250gを徐々に添加しつつ回転数を約12000rpm迄上げ、さらに水350gを徐々に加えながら回転数を約16000rpm迄上げ、その後約3分間この回転数で高速攪拌して、フェノール樹脂エマルジョンを調製した。

【0030】

このようにして得られたフェノール樹脂エマルジョン(固形分濃度20重量%)400g、ヘキサメチレンテトラミン4.5gおよび水595.5gを混合し、数分間攪拌して、水性加硫接着剤組成物(有機溶剤含有率8%)を調製した。この水性加硫接着剤組成物をを用いて、実施例1と同様にゴム金属複合体を得た。

【0031】

実施例 5

実施例 4 において、樹脂溶液 a の代わりに実施例 3 において用いられた樹脂溶液 c が同量用いられた。

【0032】

実施例 6

実施例 4 において、樹脂溶液 a の代わりに樹脂溶液 c が同量用いられ、またフェノール樹脂エマルジョンを調製後、さらにジヒドロキシチタンビスラクテート 2g を添加し、約 3000rpm で約 3 分間攪拌したものが用いられた。

【0033】

参考例

実施例 1 において、加硫接着剤組成物としてノボラック型フェノール樹脂(フェノライト TD-2106) 90g、ヘキサメチレンテトラミン 4.5g およびメタノール 905.5g からなる溶剤系加硫接着剤組成物(有機溶剤含有率 90.6%) が用いられた。

【0034】

以上の各実施例および参考例で得られたゴム金属複合体について、初期、温水(80℃)浸漬、70 時間後および 140 時間後の接着強度(JIS K-6256 90° 剥離試験に準ずる方法による)およびゴム残留面積率(同法による)をそれぞれ測定した。得られた結果は、次の表 1(配合例 I) および表 2(配合例 II) に示される。

表 1

例	接着強度(N/mm)			ゴム残留面積率(%)		
	初期	温水70時間	温水140時間	初期	温水70時間	温水140時間
実施例 1	19.2	5.6	4.8	100	0	0
〃 2	19.4	8.0	5.0	100	20	0
〃 3	19.1	7.9	5.0	100	10	0
〃 4	19.3	18.0	16.3	100	90	50
〃 5	19.3	18.5	17.8	100	100	70
〃 6	19.2	19.0	18.2	100	100	95
参 考 例	19.3	19.2	19.2	100	100	100

表 2

例	接着強度 (N/mm)			ゴム残留面積率 (%)		
	初期	温水70時間	温水140時間	初期	温水70時間	温水140時間
実施例 1	9.0	2.5	1.9	100	0	0
〃 2	9.1	3.0	2.0	100	10	0
〃 3	8.9	3.4	2.3	100	5	0
〃 4	9.1	7.3	6.0	100	95	80
〃 5	9.1	7.7	6.2	100	100	90
〃 6	9.2	7.7	6.8	100	100	100
参考例	9.0	7.7	6.8	100	100	100

【0035】

また、フェノール樹脂エマルジョンのメジアン径を粒度分布計 (HORIBA製 LA-910) で測定したところ、いずれの実施例も $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ または $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であった。なお、特開昭53-102359号公報に倣い、ポリビニルアルコール (日本合成化学製品 GL-05) を20重量% メタノール水溶液に溶かし、その溶液を高速せん断攪拌 (5000rpm) しながらノボラック型フェノール樹脂粉末 (フェノライト TD-210) を徐々に添加し、回転数を16000rpm迄上げて3分間攪拌して得られたフェノール樹脂エマルジョン (組成: フェノール樹脂92.5部、PVA 7.5部、水97.6部、メタノール24.4部; 固形分濃度45重量%) についてもメジアン径を測定したところ、 $2.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ であった。

【0036】

実施例1は、参考例に匹敵する接着強度およびゴム残留面積率を示しており、人体や環境に対して有害である有機溶剤の含有率を大幅に削減しながら、有機溶剤系と同等の接着性を示している。ノボラック型フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂とが併用された実施例2および実施例3も、良好な接着強度およびゴム残留面積率を示している。

【0037】

実施例4は、耐温水接着性についても参考例に匹敵する接着強度およびゴム残留面積率を示しており、人体や環境に対して有害である有機溶剤の含有率を大幅に削減しながら、有機溶剤系と同等の耐温水接着性を示している。ノボラック型

フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂とが併用された実施例5および実施例6も、良好な接着強度およびゴム残留面積率を示しており、特に実施例6は、有機金属化合物を併用することにより、参考例とほぼ同等の接着強度およびゴム残留面積率を示している。

【0038】

また、各実施例のフェノール樹脂エマルジョンも、良質に形成されていることが分る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水と完全な混和性を有する有機溶剤の代りに水と部分的に混和性を有するメチルエチルケトンを用い、しかもその使用量を著しく低減せしめた、金属とゴムとの加硫接着などに好適に用いられる水性加硫接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョンおよびフェノール樹脂用硬化剤を含有する水性加硫接着剤組成物。水溶性高分子物質としてはPVA、好ましくはアセトアセチル基変性PVAが用いられ、この水性加硫接着剤組成物は、金属と(水素化)NBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に好適に用いられる。

特願 2 0 0 3 - 0 9 7 6 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 3 8 5]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号
氏 名 エヌオーケー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号
氏 名 N O K 株式会社